

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-171107

(43)Date of publication of application : 17.06.2003

(51)Int.Cl.

C01B 31/02

(21)Application number : 2002-047114

(71)Applicant : JAPAN FINE CERAMICS  
CENTER

(22)Date of filing : 22.02.2002

(72)Inventor : KUSUNOKI MICHIKO  
SUZUKI TOSHIYUKI  
HIRAYAMA TSUKASA

(30)Priority

Priority number : 2001304084 Priority date : 28.09.2001 Priority country : JP

(54) CARBON NANOTUBE, SiC WHISKER WITH CARBON NANOTUBE, CARBON NANOTUBE FILM, SiC SUBSTRATE WITH CARBON NANOTUBE FILM AND CARBON NANOTUBE FILM BODY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide carbon nanotubes having a specified structure, mainly a staggered structure, and to provide an SiC whisker with carbon nanotubes, a carbon nanotube film, a SiC substrate with a carbon nanotube film, and a carbon nanotube film body comprising the above carbon nanotubes.

SOLUTION: The carbon nanotubes are formed by heating SiC in vacuum to remove silicon atoms from the SiC and the nanotubes have a staggered structure. The nanotubes may contain a chiral structure. The carbon nanotube film comprises the carbon nanotubes having the staggered structure aligned in a specified direction with adjacent carbon nanotubes joined to each other on the outer surfaces of the tubes.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.01.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 11.04.2006

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 F 4 G 0 4 6

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2002-47114(P2002-47114)

(22) 出願日 平成14年2月22日 (2002.2.22)

(31) 優先権主張番号 特願2001-304084(P2001-304084)

(32) 優先日 平成13年9月28日 (2001.9.28)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000173522  
財団法人ファインセラミックスセンター  
愛知県名古屋市中区大野2丁目4番1号

(72) 発明者 楠 美智子  
名古屋市中区大野2丁目4番1号 財団  
法人ファインセラミックスセンター内

(72) 発明者 鈴木 敏之  
名古屋市中区大野2丁目4番1号 財団  
法人ファインセラミックスセンター内

(74) 代理人 100094190  
弁理士 小島 清路 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブ、カーボンナノチューブ付きSiCウィスカー、カーボンナノチューブ膜、カーボンナノチューブ膜付きSiC基板及びカーボンナノチューブ膜体

## (57) 【要約】

【課題】 特定の構造、即ち主としてジグザグ型構造であるカーボンナノチューブ、並びにこのカーボンナノチューブから構成されるカーボンナノチューブ付きSiCウィスカー、カーボンナノチューブ膜、カーボンナノチューブ膜付きSiC基板及びカーボンナノチューブ膜体を提供する。

【解決手段】 本カーボンナノチューブは、真空中でSiCを加熱することにより、SiCから珪素原子を除去して形成されるものであり、ジグザグ型構造である。カイラル型を含んでもよい。本カーボンナノチューブ膜は、ジグザグ型構造のカーボンナノチューブが所定方向に配向し、互いに隣接するカーボンナノチューブ同士が外表面で接合されたものである。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 真空下で SiC を、該 SiC が分解して該 SiC の表面から珪素原子が失われる温度に加熱することにより、該 SiC から珪素原子を除去して形成され、その構造がジグザグ型であることを特徴とするカーボンナノチューブ。

【請求項 2】 上記ジグザグ型構造のカーボンナノチューブが全体に対して 80%以上である請求項 2 に記載のカーボンナノチューブ。

【請求項 3】 単層構造である請求項 1 又は 2 に記載のカーボンナノチューブ。

【請求項 4】 真空下で SiC ウィスカーを、該 SiC ウィスカーが分解して該 SiC の先端から珪素原子が失われる温度に加熱することにより、該 SiC から珪素原子を除去して該 SiC ウィスカーの先端から該 SiC ウィスカーの延長線方向に形成されたジグザグ型構造のカーボンナノチューブと、SiC ウィスカー本体と、を備えることを特徴とするカーボンナノチューブ付き SiC ウィスカー。

【請求項 5】 所定方向に配向するカーボンナノチューブからなり、互いに隣接する該カーボンナノチューブ同士が外表面で接合されたカーボンナノチューブ膜であって、

上記カーボンナノチューブの構造は、ジグザグ型であることを特徴とするカーボンナノチューブ膜。

【請求項 6】 真空下で SiC を、該 SiC が分解して該 SiC の表面から珪素原子が失われる温度に加熱することにより、該 SiC から珪素原子を除去して得られるカーボンナノチューブが所定方向に配向して形成され、互いに隣接する該カーボンナノチューブ同士が外表面で接合されたカーボンナノチューブ膜であって、

上記カーボンナノチューブの構造は、ジグザグ型であることを特徴とするカーボンナノチューブ膜。

【請求項 7】 更に、カイラル型構造のカーボンナノチューブを含む請求項 5 又は 6 に記載のカーボンナノチューブ膜。

【請求項 8】 アームチェア型構造のカーボンナノチューブを含まない請求項 5 乃至 7 のいずれかに記載のカーボンナノチューブ膜。

【請求項 9】 上記カーボンナノチューブは、単層構造である請求項 5 乃至 8 のいずれかに記載のカーボンナノチューブ膜。

【請求項 10】 上記互いに隣接する上記カーボンナノチューブ同士が、グラファイト層間の間隔で接合されている請求項 5 乃至 9 のいずれかに記載のカーボンナノチューブ膜。

【請求項 11】 加熱前の上記 SiC の表面が平滑である請求項 6 乃至 10 のいずれかに記載のカーボンナノチューブ。

【請求項 12】 所定方向に配向するカーボンナノチュー

ブからなり、互いに隣接する該カーボンナノチューブ同士が外表面で接合されたカーボンナノチューブ膜と、該カーボンナノチューブ膜の下に配設されている SiC 基部と、を備えるカーボンナノチューブ膜付き SiC 基板であって、

上記カーボンナノチューブの構造は、ジグザグ型であることを特徴とするカーボンナノチューブ膜付き SiC 基板。

【請求項 13】 真空下で SiC を、該 SiC が分解して該 SiC の表面から珪素原子が失われる温度に加熱することにより、該 SiC から珪素原子を除去して得られるカーボンナノチューブが所定方向に配向して形成され、互いに隣接する該カーボンナノチューブ同士が外表面で接合されたカーボンナノチューブ膜と、該カーボンナノチューブ膜の下に配設されている SiC 基部と、を備えるカーボンナノチューブ膜付き SiC 基板であって、

上記カーボンナノチューブの構造は、ジグザグ型であることを特徴とするカーボンナノチューブ膜付き SiC 基板。

【請求項 14】 更に、カイラル型構造のカーボンナノチューブを含む請求項 12 又は 13 に記載のカーボンナノチューブ膜付き SiC 基板。

【請求項 15】 上記カーボンナノチューブ膜には、アームチェア型構造のカーボンナノチューブを含まない請求項 12 乃至 14 のいずれかに記載のカーボンナノチューブ膜付き SiC 基板。

【請求項 16】 上記互いに隣接する上記カーボンナノチューブ同士が、グラファイト層間の間隔で接合されている請求項 12 乃至 15 のいずれかに記載のカーボンナノチューブ膜付き SiC 基板。

【請求項 17】 真空下で SiC を、該 SiC が分解して該 SiC の表面から珪素原子が失われる温度に加熱することにより、該 SiC から珪素原子を完全に除去して得られるジグザグ型構造のカーボンナノチューブが所定方向に配向して形成され、互いに隣接する該カーボンナノチューブ同士が外表面で接合されたカーボンナノチューブ膜の集合体であることを特徴とするカーボンナノチューブ膜体。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カーボンナノチューブ、カーボンナノチューブ付き SiC ウィスカー、カーボンナノチューブ膜、カーボンナノチューブ膜付き SiC 基板及びカーボンナノチューブ膜体に関する。本発明のカーボンナノチューブは特定の構造を有し、これを備える本発明のカーボンナノチューブ付き SiC ウィスカー、カーボンナノチューブ膜、カーボンナノチューブ膜付き SiC 基板及びカーボンナノチューブ膜体は、半導体的な材料、即ち、電子材料、電子源、エネルギー源

等に広く利用される。

【0002】

【従来の技術】近年、電子デバイス等の電子材料分野、電界放出型電子源及びフラットパネルディスプレイ等の電子源分野、水素貯蔵及びナノボンベ等のエネルギー分野等への応用のためにカーボンナノチューブ及びカーボンナノチューブ膜の検討が活発に行われている。

【0003】カーボンナノチューブは、2次元のグラフェンシートを筒状に巻いた構造を有する。この巻き方によってカイラリティが決定し、(a)アームチェア型構造、(b)ジグザグ型構造、(c)カイラル型構造の3種類に分類される(図8参照)。(a)アームチェア型構造は、2次元のグラフェンシートの(0,0)面を(1,1)面方向に重ねて巻いて筒状にした形状であり、金属的な性質を示す。一方、(b)ジグザグ型構造は、(0,0)面を(1,0)面方向に重ねて巻いて筒状にした形状である。更に、(c)カイラル型構造は、(0,0)面を(1,0)面方向と(1,1)面方向との間の方向に重ねて巻いて筒状にした形状である。これら幾何学的構造の違いによって、電子状態が異なり、(a)アームチェア型構造は金属的な性質を、(b)ジグザグ型構造及び(c)カイラル型構造は、いずれも半導体的な性質を示す。

【0004】従来、カーボンナノチューブを製造する方法としては、例えば、不活性ガス雰囲気下において、原料であるアモルファスカーボンにアーク放電又はレーザー照射を行って、炭素を蒸発させ、蒸発した炭素を炭素棒上等に凝縮(再結合)させることにより、上記炭素棒上等にカーボンナノチューブを成長させる方法等が知られている。

【0005】しかしながら、上記のような方法で得られるカーボンナノチューブは、構造がアームチェア型構造、ジグザグ型構造及びカイラル型構造が混在するため、金属的性質と半導体的性質の両方を示す。そのため、特性を制御することが困難である。そのため、特定の構造、特に半導体的構造であるカーボンナノチューブを選択的に得る方法が望まれている。

【0006】また、従来の方法、例えば、CVDによるカーボンナノチューブを製造する場合は、通常、明確な構造を示すものは少なく、触媒の種類や製造方法によって構造も大きく異なる。また、例えば、アームチェア型構造のカーボンナノチューブが得られる報告(M.Terronesら, NATURE Vol.388 (1997) p52 等)がある。これらは、1つ1つ分離したアームチェア型構造のカーボンナノチューブである。しかし、半導体的な特性を示す構造を有するジグザグ型構造及びカイラル型構造、あるいはジグザグ型構造のみのカーボンナノチューブを備えるカーボンナノチューブ膜が選択的に得られれば、新たな用途が開けると期待されるだけでなく、各応用分野において、一層有用で高性能な製品を提供可能であると予想さ

れる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、特定の構造、即ちジグザグ型構造を主として有するカーボンナノチューブ、並びにこのカーボンナノチューブを備えるカーボンナノチューブ付きSiCウィスカー、カーボンナノチューブ膜、カーボンナノチューブ膜付きSiC基板及びカーボンナノチューブ膜体を提供することである。

10 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明のカーボンナノチューブは、真空中でSiCを、上記SiCが分解して上記SiCの表面から珪素原子が失われる温度に加熱することにより、上記SiCから珪素原子を除去して形成され、その構造がジグザグ型であることを特徴とする。本発明のカーボンナノチューブは、ジグザグ型構造であるものが全体に対して80%以上である。また、単層構造を有することもできる。また、本発明のカーボンナノチューブ付きSiCウィスカーは、真空中でSiCウィスカーを、上記SiCウィスカーが分解して上記SiCの先端から珪素原子が失われる温度に加熱することにより、上記SiCから珪素原子を除去して上記SiCウィスカーの先端から上記SiCウィスカーの延長線方向に形成されたジグザグ型構造のカーボンナノチューブと、SiCウィスカー本体と、を備えることを特徴とする。

【0009】本発明のカーボンナノチューブ膜は、所定方向に配向するカーボンナノチューブからなり、互いに隣接する上記カーボンナノチューブ同士が外表面で接合されたカーボンナノチューブ膜であって、上記カーボンナノチューブの構造は、ジグザグ型であることを特徴とする。また、他の本発明のカーボンナノチューブ膜は、真空中でSiCを、上記SiCが分解して上記SiCの表面から珪素原子が失われる温度に加熱することにより、上記SiCから珪素原子を除去して得られるカーボンナノチューブが所定方向に配向して形成され、互いに隣接する上記カーボンナノチューブ同士が外表面で接合されたカーボンナノチューブ膜であって、上記カーボンナノチューブの構造は、ジグザグ型であることを特徴とする。また、加熱前の上記SiCの表面が平滑であるものとすることができる。

40 【0010】本発明のカーボンナノチューブ膜付きSiC基板は、所定方向に配向するカーボンナノチューブからなり、互いに隣接する上記カーボンナノチューブ同士が外表面で接合されたカーボンナノチューブ膜と、上記カーボンナノチューブ膜の下に配設されているSiC基部と、を備えるカーボンナノチューブ膜付きSiC基板であって、上記カーボンナノチューブの構造は、ジグザグ型であることを特徴とする。また、他の本発明のカーボンナノチューブ膜付きSiC基板は、真空中でSiCを、上記SiCが分解して上記SiCの表面から珪素原

子が失われる温度に加熱することにより、上記 SiC から珪素原子を除去して得られるカーボンナノチューブが所定方向に配向して形成され、互いに隣接する上記カーボンナノチューブ同士が外表面で接合されたカーボンナノチューブ膜と、上記カーボンナノチューブ膜の下に配設されている SiC 基部と、を備えるカーボンナノチューブ膜付き SiC 基板であって、上記カーボンナノチューブの構造は、ジグザグ型であることを特徴とする。

【0011】本発明のカーボンナノチューブ膜は、真空中で SiC を、上記 SiC が分解して上記 SiC の表面から珪素原子が失われる温度に加熱することにより、上記 SiC から珪素原子を完全に除去して得られるジグザグ型構造のカーボンナノチューブが所定方向に配向して形成され、互いに隣接する上記カーボンナノチューブ同士が外表面で接合されたカーボンナノチューブ膜の集合体であることを特徴とする。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明を更に詳しく説明する。本発明のカーボンナノチューブ、並びに本発明のカーボンナノチューブ付き SiC ウィスカー、カーボンナノチューブ膜、カーボンナノチューブ膜付き SiC 基板及びカーボンナノチューブ膜体を構成するカーボンナノチューブのうち、ジグザグ型構造であるカーボンナノチューブは、SiC の分解により珪素原子を除去可能な限りにおいて、真空中、加熱条件（温度、時間、昇温速度等）等を特に限定することなく得ることができる。

【0013】上記カーボンナノチューブを得るために用いる SiC としては特に限定されないが、結晶形は  $\alpha$ -SiC でも  $\beta$ -SiC でもよい。また、単結晶でも多結晶でもよい。結晶の形状も特に限定されない。ウィスカー（ひげ状結晶）であってもよい。更に、多孔質であってもよい。多孔質の場合、気孔率等も特に限定されない。また、気孔の形状も球状であっても不規則なものであってもよく、閉じた気孔でも外部と通じた気孔であってもよい。更に、焼結体であってもよい。

【0014】上記 SiC は、真空中で加熱される。即ち、真空中は、好ましくは  $10^{-1} \sim 10^{-10}$  Torr、より好ましくは  $10^{-2} \sim 10^{-9}$  Torr、更に好ましくは  $10^{-4} \sim 10^{-7}$  Torr である。また、加熱温度は、好ましくは  $800 \sim 2,000^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは  $1,000 \sim 2,000^{\circ}\text{C}$ 、更に好ましくは  $1,200 \sim 1,900^{\circ}\text{C}$  である。上記真空中度及び加熱温度のもとで、加熱時間は特に限定されないが、好ましくは  $1,500$  時間以下、より好ましくは  $1$  分  $\sim 1,200$  時間、更に好ましくは  $3$  分  $\sim 1,000$  時間、特に好ましくは  $5$  分  $\sim 800$  時間である。これらの条件をうまく組み合わせることにより、ジグザグ型構造を主とするカーボンナノチューブを選択的に得ることが容易となる。加熱温度が高くなると、SiC から珪素原子が失われる速度が大きくなることがあるため、各カーボンナノ

チューブの向きがゆらぎ、配向性が乱れる傾向がある。また、加熱時間が長いと、カーボンナノチューブ層の下にグラファイト層が形成されることがある。尚、上記加熱は、常温付近から目的の加熱温度まで昇温され、目的の温度に達してから加熱を停止し降温するか、あるいはその温度で一定時間保持される。上記加熱時間は目的の温度に達してから保持される時間を示すものである。常温付近から目的の加熱温度までの昇温速度等の昇温方法は特に限定されない。即ち、目的の温度まで、一定の昇温速度で加熱してもよいし、段階的に昇温速度を変えてもよい。ジグザグ型構造を得るだけでなく、均一で規則的に成長したカーボンナノチューブを得るためには、カーボンナノチューブの生成及び成長に関わる温度に合わせた昇温方法等の条件を適正に選択すればよい。上記 SiC を加熱する手段としては特に限定されず、電気炉、レーザービーム照射、直接通電加熱、赤外線照射加熱等の手段によることができる。

【0015】また、加熱終了後、降温されるが、その方法は特に限定されない。降温手段の例としては、一定速度で常温まで冷却する方法、上記目的の加熱温度より低い温度で一定時間保持した後冷却する方法等が挙げられる。冷却する手段は特に限定されない。

【0016】上記のようにして得られるカーボンナノチューブのうち、ジグザグ型構造であるカーボンナノチューブの割合は、全体に対して、好ましくは  $80\%$  以上（ $100\%$  を含む）、より好ましくは  $85\%$  以上（ $100\%$  を含む）、更に好ましくは  $90\%$  以上（ $100\%$  を含む）であり、特に好ましくは  $95\%$  以上（ $100\%$  を含む）である。ジグザグ型構造以外のものが含まれる場合、それはカイラル型構造である。尚、本発明のカーボンナノチューブはアームチューブ型構造を有さない。尚、カーボンナノチューブの構造は、電子顕微鏡像により容易に同定することができる。

【0017】また、上記のようにして得られるカーボンナノチューブの平均径は、通常、 $1 \sim 10$  nm であり、より好ましくは  $1 \sim 8$  nm、更に好ましくは  $1 \sim 6$  nm である。更に、上記条件によると、単層構造のカーボンナノチューブを得ることもできる。

【0018】(1) カーボンナノチューブ

本発明のカーボンナノチューブは、SiC 結晶の各面に垂直な方向に配向される傾向がある。配向性の良いカーボンナノチューブを得やすい面は、 $\alpha$ -SiC の場合には (0001) 面のカーボン原子終端面であり、 $\beta$ -SiC の場合には (111) 面のカーボン原子終端面である。これらの面には、それぞれ [0001] 方向及び  $[1\bar{1}1]$  方向に高配向されたカーボンナノチューブを形成することができる。

【0019】上記 SiC が多結晶質焼結体である場合、その表面は、結晶面がいろいろな方向を向いた状態になっている。立方晶の  $\beta$ -SiC では 8 通りの (111)

面を有する。このうち、カーボンナノチューブが形成されやすいカーボン原子終端面は4面存在する。これを真空中で加熱すると、珪素原子は、(111)面から除去されやすいため、カーボンナノチューブは〔111〕方向、即ち(111)面に対して垂直な方向に高配向される。上記多結晶質焼結体を真空中で加熱すると、4つの(111)面のうち、例えば、1つのみの(111)面が焼結体表面に平行に表出している場合、カーボンナノチューブは(111)面に対して垂直に形成される。また、2つの(111)面が異なる方向に同時に表出している場合、それぞれの(111)方向に成長するため、2つの(111)面に沿って細かく折れ曲がったカーボンナノチューブが焼結体表面に形成される。一方、 $\alpha$ -SiCでは(0001)面に対して垂直な方向に配向性が最も高いが、例えば(112-10)系統の面でも細かく折れ曲がったカーボンナノチューブは形成される。

【0020】〔2〕カーボンナノチューブ付きSiCウィスカー

本発明のカーボンナノチューブ付きウィスカーは、 $\alpha$ -SiCあるいは $\beta$ -SiCのひび状単結晶を、上記条件で加熱することにより製造することができる。上記SiCを加熱する手段も上記と同様とすることができる。上記条件であれば、ジグザグ型構造のカーボンナノチューブがSiCウィスカーの延長線方向に形成されやすくなる。特に、上記SiCウィスカーが $\alpha$ -SiCである場合、ウィスカーの成長方向が(0001)方向であるため、ウィスカー先端の端面は(0001)面となりやすく、また、上記SiCウィスカーが $\beta$ -SiCである場合、ウィスカーの成長方向が〔111〕方向であるため、先端の端面が(111)面となりやすいことから、カーボンナノチューブはSiCウィスカーの延長線方向に成長しやすい。尚、上記SiCウィスカーの側面にはカーボンナノチューブラしきものが成長することがある。例えば $\beta$ -SiCの場合、得られるカーボンナノチューブラしきものは、(111)面から最も離れた面に相当するため、グラファイト層が表面に沿って平行に形成されるに留まる面と、(111)面と等価な面においてはナノチューブが形成される場合もある。また、上記方法によれば、SiCウィスカーの先端に形成されるジグザグ型構造のカーボンナノチューブは、1本のみならず、2本以上を得ることもできる。本発明のカーボンナノチューブ付きSiCウィスカーの長さは、製造条件を任意に選択することによって制御することができるが、通常、0.3~300 $\mu$ m、好ましくは1~100 $\mu$ mである。

【0021】〔3〕カーボンナノチューブ膜  
本発明のカーボンナノチューブ膜は、上記方法によりジグザグ型構造のカーボンナノチューブの集合体として得ることができ、得られたジグザグ型構造のカーボンナノチューブが、互いに隣接し、グラファイト層間の間隔、

即ち、平均約3.5Åの距離で接合されたものである。カーボンナノチューブが所定方向に配向し、横方向に繋がっているため、非常に安定であり、カーボンナノチューブが部分的に脱離したり損傷したりするおそれがない。

【0022】本発明のカーボンナノチューブ膜を形成する際に用いるSiCは特に限定されない。形状も板状(円形、四角形、L形等)、線状(直線、曲線等)、塊状(立方体、直方体、球形、略球形等)等特に限定されない。

【0023】本発明のカーボンナノチューブ膜は、上記のように原料であるSiCの形状を問わず、得ることができるが、隣接するカーボンナノチューブ同士が安定であり、且つ膜として均一であるものとするために、原料であるSiCの表面が平滑であることが好ましい。SiC表面の平滑化処理の方法としては特に限定されないが、ダイヤモンド砥粒研磨、化学機械研磨法等の各種研磨方法を適用することができる。より安定、且つより均一なカーボンナノチューブを得るためには、SiC表面の表面粗さは、平均粗さR<sub>a</sub>を指標として、好ましくは1 $\mu$ m以下であり、より好ましくは0.1~10nmである。平均粗さが小さい、即ち、SiC表面の平滑性が高いと、すべてのカーボンナノチューブが所定方向に配向して形成されたカーボンナノチューブ膜を得ることができる。更にカーボンナノチューブが層層構造である場合には、極めて有用なものとなる。また、ジグザグ型のカーボンナノチューブができやすくなるカーボンナノチューブ径は上記のように、2~10nmであるが、平均粗さが大きすぎると、隣接するカーボンナノチューブの間に空隙を生じる等不均一性が増大することがある。

【0024】本発明のカーボンナノチューブ膜の厚さは、製造条件を任意に選択することによって制御することができるが、通常、10~5,000nm、好ましくは200~1,000nmである。また、目的、用途に応じて各種製造装置を用いることによっていろいろな大きさのものを得ることができる。

【0025】〔4〕カーボンナノチューブ膜付きSiC基板

上記のようにSiCを真空中で加熱する場合、SiCの一部を残して熱処理を中止してもよい。これによって、残されたSiCを基部とする本発明の「カーボンナノチューブ膜付きSiC基板」とすることができる。

【0026】〔5〕カーボンナノチューブ膜体  
また、原料のSiCが完全に分解するまで熱処理することによって、所定方向に配向するジグザグ型構造のカーボンナノチューブの集合体を得ることができ、本発明の「カーボンナノチューブ膜体」とすることができる。

【0027】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

## 【実施例 1】

## 1. カーボンナノチューブ膜の形成

縦 1mm、横 4mm、高さ 0.2mm の  $\alpha$ -SiC 単結晶を試料とし、その表面を平滑化処理した。表面粗さを測定したところ、平均粗さ  $R_a$  は 0.7nm であった。この SiC 単結晶を、カーボンヒーターを備える高温炉に入れ、真空度  $1 \times 10^{-4}$  Torr に排気しながら、常温から昇温速度  $20^\circ\text{C}/\text{分}$  で  $1,200^\circ\text{C}$  まで加熱した。次いで、 $1,200^\circ\text{C}$  から昇温速度  $7^\circ\text{C}/\text{分}$  で  $1,700^\circ\text{C}$  まで加熱し、この温度を 2 時間保持した。その後、降温速度  $25^\circ\text{C}/\text{分}$  で  $1,000^\circ\text{C}$  まで冷却し、更に常温まで放冷した。この熱処理により、カーボンナノチューブ膜を形成させた。このカーボンナノチューブ膜を透過型電子顕微鏡で観察したところ、カーボンナノチューブの集合体が試料に対して垂直方向に配列した連続膜であることが確認できた。

## 【0028】2. カーボンナノチューブ膜の解析

生成したカーボンナノチューブ膜を構成するカーボンナノチューブを測定して得られた電子線回折像を図 1 に示す。また、その説明のための模式図を図 2 に示す。尚、用いた SiC は単結晶であるため、電子顕微鏡で観察されるカーボンナノチューブ膜のいずれの場所を見ても同様の回折像が得られる。尚、電子線回折像はトプコン社製 002B 型電子顕微鏡を用い、加速電圧  $200\text{ kV}$  で得た。

【0029】図 1 及び図 2 において、それぞれ一点の回折斑点は、それぞれ結晶面に対応し、(000) 反射からそれぞれの方向に向いたベクトルが面に垂直な方向を表している。一点は、(000) 反射との距離の逆数に相当するその方向の面の間隔を表す。従って、この距離が近いほど、その一点が表す面の面間隔は長いことになる。このため、(000) 反射に対するそれぞれ一点の回折斑点の方向とその距離によって、結晶における結晶面の相対的な配置関係が決定される。

【0030】ここで、中心に確認される大きなスポット 1 は、電子線が試料を透過して生じた (000) 反射を示し、全ての物質に共通の原点である。外側にネット状に確認される 8 個のスポット 13 は、SiC 結晶の反射を示す。中心のスポット 11 の両側に配置される 2 個のスポット 15 は、(002) 面の反射を示し、図 2 に矢印に示すように、このスポット 15 の間隔は、グラフアイソ層間隔  $G_w$  の逆数  $1/G_w$  を示す。更に、スポット 15 とスポット 13 の間に確認される 2 個の楕円形のスポット 17 は、(004) 面の反射を示す。

【0031】上記各スポットに対して、リング状に確認されるスポット 19 は、(100) 面の反射を示す。構造により、(100) 面の回折反射の位置が決定される。このスポット 19 には、強度分布が認められ、多数の回折斑点の集合となっている。ここで、例えば、結晶面  $N$  枚に対し、回折反射の強度は  $N^2$  に比例して大きく

なる。このため、その面の枚数が多いほど、その一点の強度が大きくなる。その面の不完全度が高いほど、ブロードになり、強度が小さくなる。

【0032】チューブ軸に対して垂直方向に見られる (002) 面の反射から、 $30^\circ$  の位置において反射が一番強い。この位置に見られるスポット 19a は、ジグザグ型構造を示す。従って、ジグザグ型構造が高い割合で含まれていることが分かる。一方、この位置 ( $30^\circ$ ) から  $\pm 5^\circ$  の位置に広がる多数の弱いブロードな反射の集合スポット 19b は、カイラル型構造を示す。従って、カイラル型構造も少しの割合で含まれていることが分かる。更に、チューブに対して垂直方向に見られる (002) 面の反射と水平方向、及びその方向から、 $60^\circ$  の位置には、図 2 に  $\times$  印で示したが、回折斑点が認められない。この位置に見られる反射は、アームチェア型構造を示す。このため、アームチェア型構造は含まれないことが分かる。

【0033】これらの結果から、本実施例において得られたカーボンナノチューブ膜を構成するカーボンナノチューブの構造は、主にジグザグ型構造であり、わずかにカイラル型構造を含み、アームチェア型構造は含まないことが分かる。

【0034】【実施例 2】実施例 1 と同様の  $\alpha$ -SiC 単結晶を高温炉に入れ、真空度  $1 \times 10^{-4}$  Torr に排気しながら、常温から昇温速度  $20^\circ\text{C}/\text{分}$  で  $1,200^\circ\text{C}$  まで加熱した。次いで、 $1,200^\circ\text{C}$  から昇温速度  $17^\circ\text{C}/\text{分}$  で  $1,700^\circ\text{C}$  まで加熱した。この温度を 30 分間保持した。その後、降温速度  $25^\circ\text{C}/\text{分}$  で  $1,000^\circ\text{C}$  まで冷却し、更に常温まで放冷した。この熱処理により、カーボンナノチューブ膜を形成させた。得られたカーボンナノチューブ膜を構成するカーボンナノチューブの電子構造を実施例 1 と同様にして調べた。その電子線回折像を図 3 に示す。

【0035】【実施例 3】実施例 1 と同様の  $\alpha$ -SiC 単結晶を高温炉に入れ、真空度  $1 \times 10^{-4}$  Torr に排気しながら、常温から昇温速度  $20^\circ\text{C}/\text{分}$  で  $1,200^\circ\text{C}$  まで加熱した。次いで、 $1,200^\circ\text{C}$  から昇温速度  $7^\circ\text{C}/\text{分}$  で  $1,400^\circ\text{C}$  まで加熱した。この温度を 1 時間保持した。その後、降温速度  $15^\circ\text{C}/\text{分}$  で  $1,000^\circ\text{C}$  まで冷却し、更に常温まで放冷した。この熱処理により、カーボンナノチューブ膜を形成させた。得られたカーボンナノチューブ膜を構成するカーボンナノチューブの電子構造を実施例 1 と同様にして調べた。その電子線回折像を図 4 に示す。

【0036】【実施例 4】実施例 1 と同様の  $\alpha$ -SiC 単結晶を高温炉に入れ、真空度  $1 \times 10^{-4}$  Torr に排気しながら、常温から昇温速度  $20^\circ\text{C}/\text{分}$  で  $1,200^\circ\text{C}$  まで加熱した。次いで、 $1,200^\circ\text{C}$  から昇温速度  $7^\circ\text{C}/\text{分}$  で  $1,400^\circ\text{C}$  まで加熱した。この温度を 3 時間保持した。その後、降温速度  $15^\circ\text{C}/\text{分}$  で  $1,000^\circ\text{C}$



℃まで冷却し、更に常温まで放冷した。この熱処理により、カーボンナノチューブ膜を形成させた。得られたカーボンナノチューブ膜を構成するカーボンナノチューブの電子構造を実施例1と同様にして調べた。その電子線回折像を図5に示す。

【0037】【実施例5】実施例1と同様の $\alpha$ -SiC単結晶を高真空炉に入れ、真空度 $1 \times 10^{-4}$  Torrに排気しながら、常温から昇温速度 $2^\circ\text{C}/\text{分}$ で、 $200^\circ\text{C}$ まで加熱した。次いで、 $200^\circ\text{C}$ から昇温速度 $13^\circ\text{C}/\text{分}$ で、 $1600^\circ\text{C}$ まで加熱した。この温度を3時間保持した。その後、降温速度 $20^\circ\text{C}/\text{分}$ で、 $100^\circ\text{C}$ まで冷却し、更に常温まで放冷した。この熱処理により、カーボンナノチューブ膜を形成させた。得られたカーボンナノチューブ膜を構成するカーボンナノチューブの電子構造を実施例1と同様にして調べた。その電子線回折像を図6に示す。

【0038】【実施例6】実施例1と同様の $\alpha$ -SiC単結晶を高真空炉に入れ、真空度 $1 \times 10^{-4}$  Torrに排気しながら、常温から昇温速度 $7^\circ\text{C}/\text{分}$ で $1200^\circ\text{C}$ まで加熱した。次いで、 $1200^\circ\text{C}$ から昇温速度 $1^\circ\text{C}/\text{分}$ で $1500^\circ\text{C}$ まで加熱した。この温度を1時間保持した。その後、降温速度 $2^\circ\text{C}/\text{分}$ で $800^\circ\text{C}$ まで冷却し、更に常温まで放冷した。この熱処理により、カーボンナノチューブ膜を形成させた。得られたカーボンナノチューブ膜を構成するカーボンナノチューブをSiC単結晶本体側から研削しカーボンナノチューブの断面が得られるような薄片を得て、透過電子顕微鏡を用いて観察した。その画像を図7に示す。

【0039】【実施例の効果】図3（実施例2）の結果から、 $1,700^\circ\text{C}$ 、30分加熱によって得られたカーボンナノチューブは、ジグザグ型構造のみであることが分かる。即ち、図2で説明されるスポット19aがシャープに出ていた。尚、スポット19a周辺に見られるカイラル型構造に相当するスポット19bの群は、この場合、カーボンナノチューブがカイラル型構造になっているのではなく、カーボンナノチューブの配向性の乱れに起因するものと考えられる。図2におけるスポット19cも（100）面の反射であるが、図3の紙面水平方向にストリークが観察された。これらの強度は、1本の多層カーボンナノチューブの円の個々のカーボンナノチューブが軸方向及び軸に垂直な面内で回転することによる乱層構造のために弱められるものである。また、図4

（実施例3）の結果から、 $1,400^\circ\text{C}$ という低温で且つ短い加熱時間でも、主にジグザグ型構造が形成されていることが分かる。更に、同じ温度で加熱時間がそれより長い実施例4は、（100）面の反射強度がよりシャープに強くなることが分かる（図5参照）。この理由は明らかではないが、①比較的小さい結晶が、加熱時間が長くなることによりカーボンナノチューブが成長して長くなり、次第に繋がってきて大きな結晶となったため

か、あるいは、②結晶が少しずれたり曲がったりしていたのが、統計的に方向が統一され、結晶性がよくなったためと考えられる。一方、実施例5における $1,600^\circ\text{C}$ の加熱では、更に（100）面の反射がシャープに強くなっている（図6参照）。この理由についても上記と同様な理由が考えられる。また、図7より、矢印に示したような単層構造のカーボンナノチューブが形成されたこと、及び、隣接するカーボンナノチューブがグラファイト層間で結合、即ち、カーボンナノチューブ同士が外表面で接合していることが分かる。

【0040】尚、本発明は上記実施例に限定されるものではなく、本発明の範囲内で種々変更した実施例とすることができる。例えば、本発明のカーボンナノチューブ膜体は、各種材料からなる基板と接合することにより、「カーボンナノチューブ膜付き基板」として、いろいろな用途に利用することができる。この基板を構成する材料としては、熱処理により変形等を起こさないものであれば特に限定されないが、カーボン素材、セラミックス、金属等が挙げられる。また、基板の形状も特に限定されない。

#### 【0041】

【発明の効果】本発明によれば、真空中でSiCを加熱してSiCを分解させ、珪素原子を除去することにより形成されるカーボンナノチューブは、その構造が主としてジグザグ型構造である。他にカイラル型構造のものを含むこともあり、アームチェア型構造は含まない。尚、ジグザグ型構造のみの場合は、ナローギャップ半導体的であるため、特に有用であり、カイラル型構造が混在する場合は、電子レベルのギャップが3つおきにナローギャップ半導体的性質であるため、両者の混ざった性質となる。また、本発明によれば、触媒を用いないため、不純物のない単層構造のカーボンナノチューブを得ることもできる。本発明のカーボンナノチューブ膜は、所定方向に配向するカーボンナノチューブからなり、互いに隣接する上記カーボンナノチューブ同士が外表面で接合されているので、1本1本を制御することなく束の状態で利用することができる。更に、上記のようなカーボンナノチューブの半導体的な特性を生かし、カーボンナノチューブ付きSiCウィスカー、カーボンナノチューブ膜、カーボンナノチューブ膜付きSiC基板及びカーボンナノチューブ膜体の半導体分野における効率的な利用が期待される。即ち、従来得られる金属的な特性を示すアームチェア型構造体では不可能であった半導体的分野、特に、集積回路、デバイス、大画面、半導体的な素子等における利用が期待される。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られたカーボンナノチューブの電子線回折像写真を示す説明図である。

【図2】図1の電子線回折像を説明する模式図である。

【図3】実施例2で得られたカーボンナノチューブの電

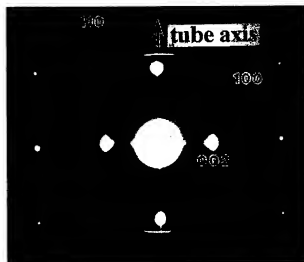
子線回折像写真を示す説明図である。

【図4】実施例3で得られたカーボンナノチューブの電子線回折像写真を示す説明図である。

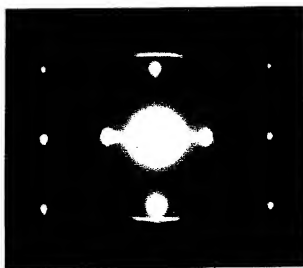
【図5】実施例4で得られたカーボンナノチューブの電子線回折像写真を示す説明図である。

【図6】実施例5で得られたカーボンナノチューブの電\*

【図1】



【図3】

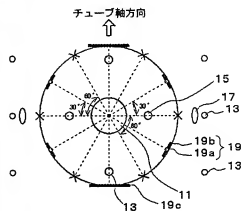


\*子線回折像写真を示す説明図である。

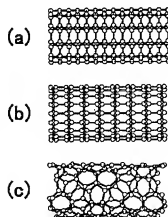
【図7】実施例6で得られたカーボンナノチューブの単層構造（矢印の部分）を示すTEM写真説明図である。

【図8】カーボンナノチューブの構造を示す模式図である。（a）はアームチェア型構造、（b）はジグザグ型構造、（c）はカイラル型構造である。

【図2】



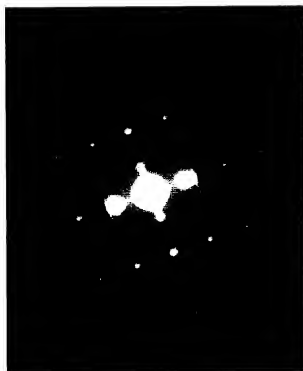
【図8】



【図4】



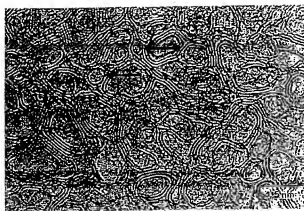
【図5】



【図6】



【図7】



---

フロントページの続き

(72)発明者 平山 司  
名古屋市熱田区六野二丁目4番1号 財団  
法人ファインセラミックスセンター内

Fターム(参考) 4G046 CA00 CB03 CC01 CC02